

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-152289

(43)Date of publication of application : 30.08.1984

(51)Int.Cl.

C30B 13/00

C30B 29/20

(21)Application number : 58-024157

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 16.02.1983

(72)Inventor : KUNUGI MASANAO

(54) PRODUCTION OF STAR BLUE SAPPHIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: In the production of blue sapphire by the floating zone method using crystals of corundum as seeds, SiO₂ is added to the starting mixture and the crystals synthesized is annealed to enable the high-efficiency production of large-size crystals showing clear starts.

CONSTITUTION: Alumina, as a major constituent, is combined with Fe₂O₃ and TiO₂ as colorant, and SiO₂ as a stabilizer and the mixture is made uniform by the wet method. The resultant mixture is charged in a rubber tube and formed into a cylindrical bar by the rubber press method. The resultant bar is sintered in an electric furnace at 1,500W1,700° C. The bar is used as a starting material, corundum crystals are used as seeds to produce blue sapphire by the floating zone method. This process enables high-efficiency production of uniformly colored crystals. Then, the crystal is annealed at 1,000W1,500° C in an oxidative atmosphere to precipitate needle crystals of titanium oxide and cut and ground to give a star blue sapphire.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—152289

⑬ Int. Cl.³
C 30 B 13/00
29/20

識別記号

庁内整理番号
7417—4G
7417—4G

⑭ 公開 昭和59年(1984)8月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ スターブルーサファイヤの製造方法

⑯ 特 願 昭58—24157

⑰ 出 願 昭58(1983)2月16日

⑱ 発 明 者 功刀正尚

諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内

⑲ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎

東京都中央区銀座4丁目3番4号

⑳ 代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

発明の名称

スターブルーサファイヤの製造方法

特許請求の範囲

(1) 酸化アルミニウムを主成分とし、発色剤として酸化第二鉄、及び二酸化チタン、安定剤として二酸化ケイ素を加えてなる粉末原料を湿式混合により均一にし、ゴムチューブに詰め、ラバープレス法によって円柱状の棒に成形する。これをさらに電気炉中で1500℃～1700℃で焼結する。この棒を原料とし、種子結晶としてコランダム結晶を用いて、公知の浮遊帯熔法によりブルーサファイヤを合成し、該結晶を1000℃～1500℃で酸化雰囲気中でアニールすることにより酸化チタン針状結晶を析出せしめ、切断研磨してスターブルーサファイヤの製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、酸化第二鉄及び二酸化チタンが全量に対して各々1wt%～5wt%、1wt%～10wt%とすることによるスターブルーサ

ファイヤの製造方法。

(3) 特許請求の範囲第1項において、安定剤である二酸化ケイ素が全量に対して5wt%～15wt%である二酸化ケイ素が全量に対して5wt%～15wt%とすることによるスターブルーサファイヤの製造方法。

(4) 特許請求の範囲第1項において、成長方向を(001)とすることによるスターブルーサファイヤの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はスターブルーサファイヤの合成に関するものである。

従来ブルーサファイヤはベルヌーイ法、PZ法などにより合成されている。しかしこれまでの方法で合成されるブルーサファイヤは、発色剤として鉄とチタンしか加えていないため、得られる結晶は表面から5mmぐらいが青色に着色するだけで中心部分は透明であった。したがってこれまでの方法では、スターブルーサファイヤを合成するとは、結晶の大きさ、歩留りの悪さ、明瞭なスタ

一が生じないということから困難であった。

本発明はこれらの欠点を除去するために、安定剤として二酸化ケイ素を加え、均一に着色した結晶をPZ法によって効率よく合成し、該結晶をアニールすることにより二酸化チタンを析出させることに關するものである。

本発明では、ブルーサファイヤの主成分である酸化アルミニウム、発色剤である酸化チタン、酸化第二鉄の他に安定剤である二酸化ケイ素を加えるが、酸化チタンの量をブルーサファイヤの時より約2倍加え結晶を合成し、この結晶を酸化雰囲気中でアニールして、酸化チタンを析出させることを特徴とする。

主成分の酸化アルミニウムに発色剤として酸化第二鉄及び二酸化チタンが全量に対して各々1wt%～5wt%，1wt%～10wt%安定剤として二酸化ケイ素を全量に対して5wt%～15wt%を乳ばちに入れ、十分混合する。この時、二酸化ケイ素の量が5wt%より少ない場合、安定剤としての二酸化ケイ素の効果がなく、着色は不均一で、偏析が生じやすく不適で

-3-

つまり、酸化第二鉄、酸化チタンの還元を防ぎ、着色、析出を容易にするためである。

本発明では成長速度を $2\text{mm}/\text{H} \sim 4\text{mm}/\text{H}$ とする。成長速度が $2\text{mm}/\text{H}$ 以下だと偏析が生じやすく不適であり、さらに $4\text{mm}/\text{H}$ 以上だと単結晶にならないので不適である。

本発明では、上記方法で合成した結晶に固溶している酸化チタンを析出させるために酸化雰囲気中で $1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ でアニールを行なう。 1000°C 以下では、酸化チタンは析出しない。 1500°C 以上では酸化チタンが表面全体に析出してしまい、ブルーの着色も消えて不適である。

上記該単結晶を切断後、(001)面をテーブル面にしてカボッションタイプにカットした裸石は明瞭なスター効果を示した。

本発明によるスターブルーサファイヤは着色が均一で、微妙な色あいを出せるとともに、任意の大きさの、明瞭なスター効果を持つ宝石として広く一般に安価に提供することが可能になる。

本発明の効果をより一層はつきりさせるために

-5-

あり、18wt%より多い場合、二酸化チタンが析出してこないのが不適である。また二酸化チタンが1wt%より少ない場合、二酸化チタンの析出がなく不適であり、10wt%より多い場合、アニールをしないでも二酸化チタンが析出してしまい、結晶が真白になってしまい不適である。

次に上記原料をよく混合してゴムチューブに詰め、チューブ内の空気を真空ポンプで抜き、さらにこれをラバープレス法によって加圧成形し円柱の棒にする。これを $1200^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ で空気中で焼結して合成の原料とする。この時 1200°C 以下の焼結では不十分で育成が困難で不適であり、 1600°C 以上では焼結度は変わらない。

合成は赤外線集中加熱単結晶製造装置を用いる公知のPZ法で行なり。種子結晶にはコランダム結晶のみを用いる。

本発明では成長方向を(001)方向に育成した時だけ、明瞭なスターが現われ、それ以外の方向に育成した時にはスターは現われなかった。

本発明では、成長雰囲気は酸化雰囲気とする。

-4-

以下に実施例を述べる。

<実施例1>

(1) 原料棒作製方法

酸化アルミニウム27.9g，酸化第二鉄0.3g，二酸化チタン0.3g，二酸化ケイ素1.5gをアルミナ乳ばちに秤量し、アルコールを加えて湿式にて十分混合する。アルコールを乾燥除去後、この原料粉末をゴムチューブに詰め、さらに真空ポンプでチューブ内の空気を抜き、ラバープレスにより $2800\text{kg}/\text{cm}^2$ の静水圧力で $10\text{mm}(\phi) \times 120\text{mm}$ の円柱状の棒に成形する。この棒をケラマックス電気炉を用いて空気中で 1600°C で焼結して原料棒とする。

(2) 結晶育成方法

赤外線集中加熱単結晶製造装置を用いて下記の条件により結晶を合成する。

種 結 晶 コランダム単結晶

成長 方 向 (001)

成長 速度 $2\text{mm}/\text{H}$

シャフトの回転数(上,下同回転) 25 rpm

-6-

合成雰囲気 空気

合成時間 30時間

(3) アニールング

合成した結晶を空気雰囲気中で1500℃で24時間アニールして酸化チタンを析出させた。この時昇温及び下温にはそれぞれ6時間を費し、結晶の破損を防いだ。

(4) 結果及び所見

直径8mm、長さ60mmの棒状のブルーの単結晶が合成できた。該単結晶は上記アニールによって酸化チタンの針状結晶が析出した。この結晶をC面をテーブル面にしてカボツシオンタイプに切断研磨した裸石は明瞭なスター効果を示した。

<実施例2>

(1) 原料棒作製方法

酸化アルミニウム24.6g、酸化第二鉄0.9g、二酸化チタン1.5g、二酸化ケイ素3gをアルミナ乳ばちに秤量する。以下<実施例1>に従う。

(2) 結晶育成方法

成長速度を3mm/日にする以外<実施例1>に

-7-

(4) 結果及び所見

直径8mm、長さ60mmの棒状のブルーの単結晶が合成できた。該単結晶は上記アニールによって酸化チタンの針状結晶が析出した。析出量は<実施例1>及び2より多かった。この結晶をC面をテーブル面にしてカボツシオンタイプに切断研磨した裸石は明瞭なスター効果を示した。

<実施例4>

(1) 原料棒作製方法

<実施例1>に従う。

(2) 結晶育成方法

<実施例1>に従う。

(3) アニールング

合成した結晶を酸素40%、窒素60%の混合ガス雰囲気中で1500℃で24時間アニールして酸化チタンを析出させた。以下の条件は<実施例1>に従う。

(4) 結果及び所見

<実施例1>の結果と同様な結晶が得られたが上記アニールによって<実施例1>の時よりも明

-9-

従う。

(3) アニールング

<実施例1>に従う。

(4) 結果及び所見

直径8mm、長さ90mmの棒状のブルーの単結晶が合成できた。該単結晶は上記アニールによって酸化チタンの針状結晶が析出した。色あい、析出量とも<実施例1>で得られた結晶より大きかった。この結果をC面をテーブル面にしてカボツシオンタイプに切断研磨した裸石は明瞭なスター効果を示した。

<実施例3>

(1) 原料棒作製方法

酸化アルミニウム21g、酸化第二鉄1.5g、二酸化チタン3g、二酸化ケイ素4.5gをアルミナ乳ばちに秤量する。以下<実施例1>に従う。

(2) 結晶育成方法

<実施例1>に従う。

(3) アニールング

<実施例1>に従う。

-8-

瞭なスター効果が現われた。

以上説明したようにこれまで困難であったスターブルーサファイヤを本方法によって合成できたということは、今後の人工宝石の普及に対して大きな意義がある。

以上

出願人 株式会社諏訪精工舎

代理人 弁理士 最上



-10-

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 24157 号(特開 昭 59-152289 号, 昭和 59 年 8 月 30 日 発行 公開特許公報 59-1523 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (1)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C30B 13/00 29/20		8518-4G 8518-4G

特許請求の範囲

- (1) 酸化アルミニウムを主成分とし、発色剤として酸化第二鉄及び二酸化チタン、安定剤として二酸化ケイ素を均一混合して粉末原料とし、前記粉末原料を成形、焼結し原料棒とする工程と、前記原料棒と種子結晶としてコランダム単結晶と対向配置して、前記対向する部分を赤外線加熱により浮遊帯熔融してブルーサファイヤ単結晶を合成する工程と、前記ブルーサファイヤ単結晶を酸化雰囲気中でアニールする工程とからなるスクーブルーサファイヤの製造方法。
- (2) 前記成形した粉末原料を1500~1700℃で焼結して原料棒とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のスクーブルーサファイヤの製造方法。
- (3) 酸化第二鉄及び二酸化チタンが全量に対して各々1w%~5w%、1w%~10w%とすること

手続補正書 (自発)

昭和 63 年 8 月 1 日
特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示
昭和 58 年 特 許 願第 24157 号
2. 発明の名称
スクーブルーサファイヤの製造方法
3. 補正する者
事件との関係 出願人
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(236) セイコーエプソン株式会社
代表取締役 中 村 恒 也
4. 代 理 人
〒104 東京都中央区京橋2丁目6番21号
株式会社 服部セイコー内 最上特許事務所
(4664) 弁理士 最 上 勝
連絡先 563-2111 内線 631~635 担当 林
5. 補正により増加する発明の数
0
6. 補正の対象
明 細 書 (特許請求の範囲)
7. 補正の内容
(1) 特許請求の範囲を別紙の如く補正する。

形式
審査



昭和60年11月14日名称及び住所変更済 (一括)

- を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のスクーブルーサファイヤの製造方法。
- (3) 安定剤である二酸化ケイ素が全量に対して5w%~15w%である二酸化ケイ素が全量に対して5w%~15w%とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のスクーブルーサファイヤの製造方法。
 - (4) 成長方向を(001)とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のスクーブルーサファイヤの製造方法。
 - (5) 前記浮遊帯熔融して得られたブルーサファイヤ単結晶を1000~1500℃でアニールすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のスクーブルーサファイヤの製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.